

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-215623

(43)Date of publication of application : 25.09.1986

(51)Int.Cl.

C08G 65/32

(21)Application number : 60-058746

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.1985

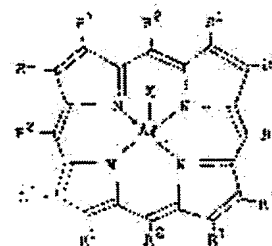
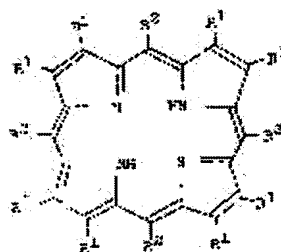
(72)Inventor : INOUE SHOHEI
AIDA TAKUZO
HONMA MICHIIHIDE
ISAYAMA KATSUHIKO

(54) PRODUCTION OF UNSATURATED GROUP-TERMINATED POLYALKYLENE OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled polyalkylene oxide of a narrow MW distribution, by polymerizing an alkylene oxide in the presence of a specified complex catalyst and an active hydrogen-containing compound and converting the terminal OH groups of the polymer into unsaturated groups.

CONSTITUTION: An organoaluminum compound (e.g., trimethylaluminum) is reacted with a porphyrin compound of formula I (wherein R¹ is H or a 4C or lower alkyl and R² is H or a 10C or lower hydrocarbon group) in a halohydrocarbon solvent to obtain a complex catalyst of formula II (wherein X is a halogen or R¹). An alkylene oxide is polymerized in the presence of said complex catalyst and an active hydrogen-containing compound (e.g., allyl alcohol) and the terminal OH groups of the obtained polymer are reacted with an alkali metal to convert them into alkoxide groups, which are then converted into unsaturated groups by reaction with an unsaturated active halogen compound having a terminal unsaturated group and an active halogen.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-215623

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)9月25日

C 08 G 65/32

7019-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 分子末端に不飽和基を含有するポリアルキレンオキシドの製造法

⑯ 特 願 昭60-58746

⑰ 出 願 昭60(1985)3月22日

⑱ 発 明 者	井 上	祥 平	東京都文京区白山3-7-1
⑱ 発 明 者	相 田	卓 三	東京都文京区本郷5-1-3
⑱ 発 明 者	本 間	道 英	神戸市垂水区塩屋町6-31-17
⑱ 発 明 者	諫 山	克 彦	神戸市北区筑紫が丘4-8-7
⑲ 出 願 人	鐘淵化学工業株式会社		大阪市北区中之島3丁目2番4号
⑳ 代 理 人	弁理士 朝日奈 宗太		外1名

明 細 書

合物である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

1 発 明 の 名 称

分子末端に不飽和基を含有するポリアルキレンオキシドの製造法

5 活性水素含有化合物が末端不飽和基含有活性水素化合物である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

2 特 許 請 求 の 範 囲

- 1 有機アルミニウム化合物とポリフィリン化合物とを反応させてえられる錯体触媒を用いて、活性水素含有化合物の存在下でアルキレンオキシドの重合を行ない、つづいて分子末端の水酸基を不飽和基に変換することを特徴とする、分子末端に不飽和基を含有するポリアルキレンオキシドの製造法。
- 2 ポリフィリン化合物がテトラフェニルポリフィリンである特許請求の範囲第1項記載の製造法。
- 3 アルキレンオキシドがプロピレンオキシドである特許請求の範囲第1項記載の製造法。
- 4 活性水素含有化合物が多価活性水素含有化

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、分子末端に不飽和基を含有しかつ分子重量分布の狭いポリアルキレンオキシドを製造する方法に関する。

分子末端に不飽和基を有するポリアルキレンオキシドは、単独で硬化させてゴム材料に使用したり、他のポリマーにブレンドして架橋性の改質剤として用いることができる。さらに分子末端の不飽和基を他のより活性な官能基に変換し、テレケリックの液状ゴムとして種々の用途に用いられる。

〔従来の技術、発明が解決しようとする問題点〕

分子鎖の両末端に不飽和基を導入する方法と

特開昭61-215623(2)

して、通常のアニオン重合でえられるポリオキシプロピレングリコールの水酸基を苛性アルカリ(KOH、NaOH)、ナトリウムメトキシドまたは金属ナトリウムなどと反応させてアルコキシド末端とし、つづいてアリルクロライドなどの不飽和基含有活性ハロゲン化合物と反応させて不飽和基末端のポリプロピレンオキシドをうる方法が提案されている。プロピレンオキシドのKOH触媒による通常のアニオン重合では、生長末端がプロピレンオキシドモノマーに対し連鎖移動反応を起こすために、3,000以上の分子量をもつポリオキシプロピレングリコールの製造は困難であり、また分子量分布も広くなるという問題も有している。

そのため、これを原料として製造する不飽和基末端のポリプロピレンオキシドも、3,000以上の分子量をもつポリマーをうるためには、ポリオキシプロピレングリコールの水酸基同士を反応させて分子鎖延長反応を行なわなければならないという複雑な反応工程が必要になり、ま

た、狭い分子量分布をもつポリマーをうることも難かしいという問題を有している。

[問題点を解決するための手段]

本発明者らは、すでに、有機アルミニウム化合物とポリフィリンとを反応させてえられる錯体触媒(以下、単に錯体触媒という)を使用するときは、プロピレンオキシドのリビング重合を起こなわすことができることを見出し、また、分子量分布の狭い任意の分子量をもつポリマーの合成が可能であることを明らかにしている。本発明者らは、この新しい錯体触媒をうまく応用すれば、分子末端に不飽和基を含有し、かつ分子量分布の狭いポリプロピレンオキシドを任意の分子量で容易に合成可能ではないかと考え種々検討した結果、錯体触媒を用いて活性水素含有化合物の存在下でプロピレンオキシドの重合を行なうときは、少量の錯体触媒で効率よく分子量分布の狭いポリプロピレンオキシドをうることができ、さらにつづいてポリプロピレンオキシドの末端に残存する水酸基を不飽和基に

変換することにより、目的とするポリプロピレンオキシドをうることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、有機アルミニウム化合物とポリフィリン化合物とを反応させてえられる錯体触媒を用いて、活性水素含有化合物の存在下でアルキレンオキシドの重合を行ない、つづいて分子末端の水酸基を不飽和基に変換することを特徴とする、分子末端に不飽和基を含有するポリアルキレンオキシドの製造法に関する。

本発明に適用されるアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1-ブチレンオキシド、エピクロルヒドリンなどのような末端三員環エポキシ基を有する脂肪族アルキレンオキシド、スチレンオキシドのような三員環エポキシ基を有する芳香族アルキレンオキシドであるが、脂肪族アルキレンオキシドが好ましく、とくにプロピレンオキシドが好ましい。

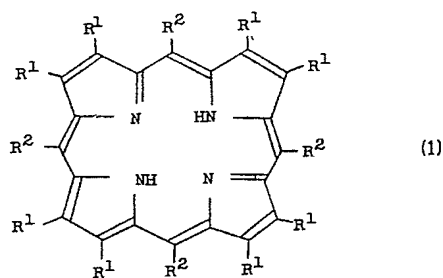
本発明において使用される有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムクロラ

イド、ジエチルアルミニウムプロマイドなどのような炭素数4以下のアルキル基を有するジアルキルアルミニウムハライド類；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのような炭素数4以下のアルキル基を有するトリアルキルアルミニウム類、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのような炭素数4以下のアルキル基と水素原子を有するアルキルアルミニウムハイドライド類が有効に使用される。ジアルキルアルミニウムハライド類およびトリアルキルアルミニウム類が好ましいが、とくにジエチルアルミニウムクロライド、トリエチルアルミニウムが好ましい。

本発明で使用されるポリフィリン化合物は、式(1)：

[以下余白]

特開昭61-215623 (3)



(式中、 R^2 は水素原子および炭素数10以下の炭化水素基から選ばれた1個の基、 R^1 は水素原子および炭素数4以下のアルキル基から選ばれた同種もしくは異種の1個の基である)で示される。テトラメチルテトラエチルポルフィリン、オクタエチルポルフィリン、テトラフェニルポルフィリンなどが具体的に例示されうるが、式(1)において R^1 が水素原子で R^2 がフェニル基であるテトラフェニルポルフィリンがとくに好ましい。

錯体触媒であるアルミニウムポルフィリン錯

ルミニウム化合物が、ジエチルアルミニウムクロライドのばあいには X がクロライド基と推定され、またトリエチルアルミニウムのばあいには X がエチル基と推定されている。

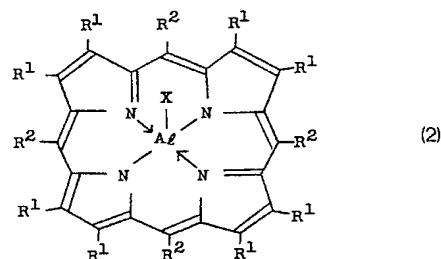
式(2)のアルミニウムポルフィリン錯体において、 X が水素原子またはアルキル基であるばあいには、該錯体は活性水素含有化合物と反応して、たとえばつぎのような活性水素含有化合物残基を有する錯体化合物を生成する。

- (a) 水酸基を含有する有機化合物や水と反応させて、 X をアルコキシ基、フェノキシ基または水酸基に変換した錯体化合物
- (b) カルボン酸基を含有する有機化合物と反応させて、 X をアシルオキシ基に変換した錯体化合物

このようなアルミニウムポルフィリン錯体と活性水素含有化合物が反応してえられる錯体化合物も有効に錯体触媒として使用されうる。

本発明においては、錯体触媒に活性水素含有化合物を添加して、アルキレンオキシドの重合を

行なう。活性水素含有化合物としては、
体は、有機アルミニウム化合物とポルフィリン化合物との反応でえられるが、窒素のような不活性気体の雰囲気下、溶媒の存在下にポルフィリン化合物に約等モルの有機アルミニウム化合物を加えることにより調製される。溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレンのような炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルエタンのようなハロゲン化炭化水素類が使用されうる。このようにしてえられるアルミニウムポルフィリン錯体は、式(2)：



(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ、 X はハロゲン原子、水素原子および炭素数4以下のアルキル基から選ばれた基)で示される。有機ア

ルミニウム化合物が、ジエチルアルミニウムクロライドのばあいには X がクロライド基と推定され、またトリエチルアルミニウムのばあいには X がエチル基と推定されている。

- (c) 水酸基およびカルボン酸基から選ばれた活性水素原子と末端不飽和基とを1分子中に含む不飽和活性水素含有化合物
- (d) 水酸基およびカルボン酸基から選ばれた活性水素原子と末端不飽和基とを1分子中に2～4個含む多価活性水素含有化合物

から選ばれたアルコール類、フェノール類、カルボン酸類が有効に使用しうる。(c)で示される不飽和活性水素含有化合物としては、アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、3-ブテニルアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニルベンジルアルコールなどのような不飽和アルコール類；ビニルフェノール、アリルフェノール、アリロキシフェノールなどのような不飽和フェノール類、アクリル酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、ビニル安息香酸などのような不飽和カルボン酸類などが具体的に例示されうる。

特開昭61-215623(4)

(d)で示される多価活性水素含有化合物としては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、テトラメチロールメタンなどのような多価アルコール類；レゾルシン、p-ジヒドロキシベンゼン、2,4-トルエンジオール、1,3,5-ベンゼントリオール、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのような多価フェノール類；アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、1,2,3-プロパントリカルボン酸、 α -ヒドロキシコハク酸、テレフタル酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸などのような多価カルボン酸類などが具体的に例示されうる。不飽和活性水素含有化合物および多価活性水素含有化合物としては、上記に具体的に示されたものに限定されるものではなく、各種のアルコール類、フェノール類、カルボン酸類が有効に使用されうる。ポリアルキレンオキシドの分子末端に不飽和基を導入するという点では、(c)の不飽和活性水素含有化合物を使用

するのが好ましい。前記したように、式(2)に示すアルミニウムポルフィリン錯体で、Xが水素原子またはアルキル基であるばあいには、この錯体は活性水素含有化合物と反応する。したがってこのような活性水素含有化合物と反応するアルミニウムポルフィリン錯体を用いるばあいには、重合時に活性水素含有化合物が存在する程度に、活性水素含有化合物を添加する必要がある。

本発明においては、重合開始時にこの錯体と共存する活性水素含有化合物と錯体触媒との合計量に対して、ほぼ等モルのポリオキシアルキレンオキシドをうることができる。それゆえ、アルキレンオキシドに対して活性水素含有化合物の使用モル数を増やすと、分子量のより低いポリオキシアルキレンオキシドをうることができ、アルキレンオキシドに対して活性水素含有化合物の使用モル数を減らすと、分子量のより高いポリオキシアルキレンオキシドをうることができる。活性水素含有化合物の使用量は、通

常アルキレンオキシドに対して10～0.1モル%の範囲であり、とくに5～0.1モル%の範囲で使用するのが好ましい。

アルキレンオキシドの使用量に対し、錯体触媒の使用量を増やすと、アルキレンオキシドの重合速度を高めることができる。通常アルキレンオキシドの使用量に対して、錯体触媒10～0.001モル%の範囲であり、とくに1～0.1モル%の範囲で使用するのが好ましい。また、錯体触媒と活性水素含有化合物のモル比率は、できるだけ小さい値の方がコスト的に有利である。通常、1/1～1/50のモル比が使用されるが、1/100以下、さらには1/500以下のモル比も使用可能である。

本発明においては、錯体触媒を用い、活性水素含有化合物を添加し、不活性気体雰囲気下、無溶剤もしくは溶剤の存在下でアルキレンオキシドの重合を行なう。不活性気体としては窒素が好適であり、溶剤としてはベンゼン、トルエン、キシレンのような炭化水素類；塩化メチレ

ン、クロロホルム、ジクロルエタンのようなハロゲン化炭化水素類が使用される。溶剤の使用量は任意に選択でき、重合は常温で充分進行するが、加温重合することもできる。

本発明において、錯体触媒を用い、活性水素含有化合物を添加して重合させてえられるポリアルキレンオキシドは、分子末端に水素基を含有している。この重合体を不飽和基が全末端に存在する重合体に変換するには、たとえばつぎの方法が具体的に例示しうる。ただし、それらの方法のみに限定されるものではない。

(e)水酸基をアルカリ金属またはアルカリ金属化合物と反応させてアルコキシド基に変換し、つづいて末端不飽和基と活性ハロゲン原子とを1分子中に含む不飽和活性ハロゲン化合物と反応させる。

(f)片末端が不飽和基でもう1つの末端に水酸基をもつポリアルキレンオキシドのばあいには、水酸基を(e)と同様にしてアルコキシド基に変換し、ついで、活性ハロゲン原子を1分子中

特開昭61-215623 (5)

に2個以上含む多価活性ハロゲン化合物と反応させて、重合体2分子を多価ハロゲン化合物を残基を介して結合し、末端不飽和重合体とする。

(g) アミン存在下で、不飽和酸ハロゲン化合物または多価酸ハロゲン化合物と水酸基とを反応させる。

(h) ジアリルカーボネートのような不飽和炭酸エステル化合物と水酸基とをエステル交換反応させる。

(e)の方法で用いられるアルカリ金属またはアルカリ金属化合物としては、金属ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラートなどが具体的に例示される。また、不飽和活性ハロゲン化合物としては、アリルクロライド、アリルブロマイドなどのようなアリルハロゲン化合物類；ビニルベンジルクロライド、アリルベンジルクロライドなどのような不飽和ベンジルハロゲン化合物類；アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド、ビニ

ル安息香酸クロライド、クロロギ酸アリルなどのような不飽和酸ハロゲン化合物類などが具体的に例示される。(f)および(g)の方法で用いられる多価活性ハロゲン化合物としては、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(ブロモメチル)ベンゼン、ビスクロロメチルエーテル、臭化メチレンなどのような多価活性ハロゲンメチル化合物類；アジピン酸ジクロライド、テレフタル酸ジクロライド、ホスゲンなどのような多価酸ハロゲン化合物類などが具体的に例示される。(e)の方法で行なうばあいには、アルコキシド基に対して等モル以上の不飽和活性ハロゲン化合物を反応させればよい。また、(f)の方法で行なうばあいには、アルコキシド基に対して多価活性ハロゲン化合物中の活性ハロゲン原子がほぼ等モルになる条件で反応させればよい。前記(e)～(h)の方法で、ポリアルキレンオキシドの末端に不飽和基を導入できるが、(e)の方法がとくに好ましい。

以上のように本発明において、ポリアルキレ

ンオキシドの末端に存在する不飽和基は、アルキレンオキシドの重合の際に添加される不飽和活性水素含有化合物から、または重合終了後に末端水酸基を不飽和基に変換することによって導入される。重合方法と不飽和基の導入方法を組合せた具体的方法としては、たとえばつぎの方法があげられ、これによって本発明のポリアルキレンオキシドをうることができるが、これらの方法のみに限定されるものではない。

(i) 錯体触媒と不飽和活性水素含有化合物との存在下でアルキレンオキシドの重合を行ない、ポリアルキレンオキシドの片末端に存在する水酸基をアルカリ金属またはアルカリ金属化合物と反応させてアルコキシド基とし、ついで不飽和活性ハロゲン化合物と反応させる。

(j) (i)と同様にして重合および末端アルコキシド化を行ない、ついでアルコキシド基と等モル量の活性ハロゲン原子をもつ多価活性ハロゲン化合物と反応させる。

(k) (i)と同様にして重合を行なったのち、不飽和

酸ハロゲン化合物をアミンの存在下で水酸基と反応させる。

(l) (i)と同様にして重合を行なったのち、水酸基に対して1/2倍モルの炭酸エステルを加え、エステル交換反応を行なう。

(m) 錯体触媒と多価活性水素含有化合物との存在下でアルキレンオキシドの重合を行ない、ポリアルキレンオキシドの全末端に存在する水酸基を、(i)と同様な方法で不飽和活性ハロゲン化合物と反応させる。

(n) (m)と同様にして重合を行なったのち、水酸基を(n)と同様な方法で不飽和酸ハロゲン化合物と反応させる。

(o) (n)と同様にして重合を行なったのち、不飽和炭酸エステル化合物を加え、水酸基とエステル交換反応を行なう。

(p) および(n)の方法が、容易に高不飽和含量のポリアルキレンオキシドをつくることのできるという点で好ましい。

本発明の製造方法を用いれば、分子量分布HW

特開昭61-215623 (6)

/Hn が 1.5以下、とくに 1.3以下という狭いものでありかつ分子末端に不飽和基をもつ、アルキレンオキシドの単独重合体、ランダム共重合体およびブロック共重合体を容易にうることができる。とくに、分子末端に不飽和基をもち、分子量分布 M_w/H_n が 1.3以下と狭く、数平均分子量が 500~20,000というポリアルキレンオキシドの液状ポリマーをうるのに有効な製造方法である。

本発明でえられるポリアルキレンオキシドは、電子線や紫外線で硬化させることにより接着剤、塗料、ゴム材料などとして使用可能である。また、他のポリマーにブレンドして架橋性の改質剤としても有効である。さらに、分子末端の不飽和基を他のより活性化官能基に変換し、テレケリックの液状ゴムとして種々の用途に使用する。

〔発明の効果〕

本発明の方法によれば、末端に不飽和基を有する高分子量ポリアルキレンオキシドを簡便な

方法でうることができ、またえられる重合体の分子量分布が狭いという特徴を有する。また重合時使用する触媒量が少なくても重合可能であり、安価な重合体をうることができるという特徴も有する。

〔実施例〕

つぎに参考例および実施例をあげて本発明の方法を説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

参考例 1

ジエチルアルミニウムクロライド 0.15 ml と α 、 β 、 γ 、 δ -テトラフェニルボルフィリン 0.61 g とを窒素雰囲気下、塩化メチレン溶液 20ml の存在下に室温で 2 時間反応させたのち、減圧下で加温し揮発分を除去し、錯体触媒 (A) をえた。この錯体触媒 (A) は、式 (2) において R^1 が水素原子、 R^2 がフェニル基、X が塩素原子と推定される錯体触媒であった。

実施例 1

参考例 1 でえられた錯体触媒 (A) 0.11 g を、

窒素置換されたガラス製ナス型フラスコにとった。窒素雰囲気下で第 1 表に記載している量のプロピレンオキシドとアリルアルコールとを加え、マクネチングスターラーで攪拌下、室温にて 2 時間重合させた。重合後、未反応のプロピレンオキシドを減圧下で除去し、重合率を求めた。つづいてアクリル酸クロライドとピリジンとを第 1 表に記載されている量加え、室温で 8 時間反応させた。そののち、ヘキサンに溶解して水洗分液し、ヘキサン層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾別した後、ヘキサンを減圧下で除去してポリマーをえた。このポリマーの GPC による分子量および分子量分布の結果を第 1 表に示す。また、このポリマーの末端官能基分析を IR、 $^{13}\text{C-NMR}$ で行なった。アルミニウムボルフィリン錯体でプロピレンオキシドの重合を行ない、水分存在下でそのまま精製すると、

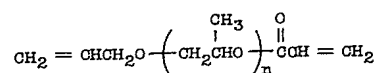
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{OCH}_2-\text{CHOH} \end{array}$$
 の末端水酸基構造をもつポリプロピレンオキシドがえられてくることは知られて

いる。 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルでは、この水酸基のついた * 印の炭素の共鳴吸収が 66.5ppm 付近にでるが、本実施例でえられたポリマーにはこの共鳴吸収が観測されなかった。また、IR スペクトルでは水酸基の特性吸収が $3,500\text{cm}^{-1}$ 付近に通常であるが、本実施例でえられたポリマーでは、この吸収が観測されなかったということより、このポリマーの末端には水酸基はほとんど存在しないと結論できる。一方、本実施例のポリマーでは、 $\text{CH}_2 = \underset{(d)}{\text{CH}}\underset{(e)}{\text{CH}}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 基に相当する $^{13}\text{C-NMR}$ の共鳴吸収が、(a) 炭素が約 116ppm に、(b) 炭素が約 134ppm に、(c) 炭素が 69ppm に観測され、

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ || \quad | \\ \text{CH}_2 = \text{CHCO}-\text{CH}- \end{array}$$
 また、(d) 炭素が約 130ppm に、(e) 炭素が約 128ppm に、(f) 炭素が約 167ppm に観測され、それぞれの基の積分比がほぼ同等であった。ポリプロピレンオキシド主鎖中のメチル基の炭素の共鳴吸収が、 $^{13}\text{C-NMR}$ で約 17.3ppm にでたが、このメチ

特開昭61-215623(7)

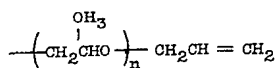
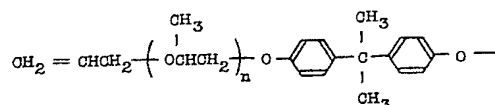
ル基とアリルオキシ不飽和基との積分比の比率により、アリルオキシ不飽和基が片末端にのみ導入されたと仮定して計算された推定分子量を求めた。同様に、アクリロイルオキシ不飽和基が片末端にのみ導入されたと仮定して計算された推定分子量を求めた。両方の推定分子量とかなりよく一致し、またGPCから求めた数平均分子量ともかなり良く一致したので、本実施例でえられたポリプロピレンオキシドは、片末端にアリルオキシ不飽和基を、またもう1つの末端にアクリロイルオキシ不飽和基を有するつぎの構造式で表わされるポリマーと結論できた。



実施例 2

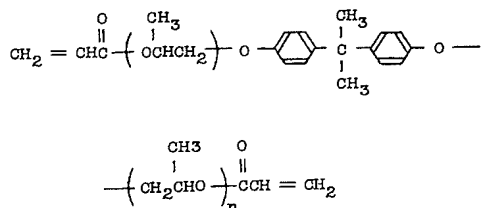
活性水素含有化合物としてアリルアルコールに代えて2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用したほかは、第1表に記載された条件で実施例1と同様にしてプロピレンオキ

シドの重合を行なった。重合後、未反応のプロピレンオキシドを除去したのち、ナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、70℃で減圧下にメタノールを除去し、ついでアリルプロマイドを加え、30℃で8時間反応させた。その後、実施例1と同様にして精製されたポリマーをえた。このポリマーの分子量、分子量分布をGPCで、末端官能基分析をIR、 ^{13}C -NMRで実施例1と同様にして行なった結果を第1表に示す。両末端にアリルオキシ不飽和基が導入されたと仮定して計算された推定分子量と、GPCから求めた数平均分子量とがかなり良く一致したので、本実施例でえられたポリプロピレンオキシドは、両末端にアリルオキシ不飽和基を有するつぎの構造式で表わされるポリマーと結論できた。



実施例 3

第1表に示す条件で実施例2と同様にプロピレンオキシドの重合を行ない、ついで実施例1と同様にしてアクリル酸クロライドとの反応を行なってポリマーをえた。実施例1と同様に、ポリマーの分析を行なった結果、両末端にアクリロイルオキシ不飽和基を有するつぎの構造式で表わされるポリマーと結論できた。

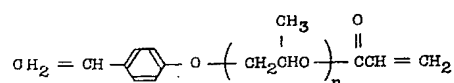


実施例 4

活性水素含有化合物としてアリルアルコールに代えてビニルフェノールを使用したほかは、実施例1と同様にして第1表に記載されている条件でプロピレンオキシドの重合を行なった。つづいて実施例1と同様にアクリル酸クロライドとの反応を行ない、精製したポリマーをえた。IRスペクトルで水酸基の特性吸収がなく、また ^{13}C -NMRで水酸基のついた炭素の共鳴吸収が観測されず、一方、アクリロイルオキシ不飽和基の共鳴吸収が観測され、さらに

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} -$ 基に相当する共鳴吸収が、(g)炭素が約110ppmに、(h)炭素が約135ppmに観測されたので、本実施例でえられたポリプロピレンオキシドは片末端にアクリロイルオキシ不飽和基を有し、もう1つの末端にビニルフェノキシ不飽和基を有するつぎの構造式で表わされるポリマーと推定された。

特開昭61-215623(8)

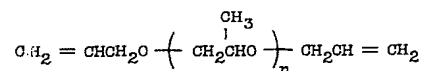


実施例 5

第 1 表に示す条件で、実施例 1 と同様にしてプロピレンオキシドの重合を行ない、ついで実施例 2 と同様にしてアリルプロマイドとの反応を行なってポリマーをえた。このポリマーの IR スペクトルには、水酸基の特性吸収が観測されなかったので、このポリマーの末端にはほとんど水酸基が存在しないと結論できる。また、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ 基に相当する $^1\text{H-NMR}$ の共鳴吸収が、(a)炭素につくプロトンで δ 5.0～5.3ppm に、(b)炭素につくプロトンで δ 5.7～5.9ppm に、(c)炭素につくプロトンで δ 3.9～4.1ppm に観測され、このアリルオキシ基とポリプロピレンオキシド主鎖中のメチル基との積分化により、アリルオキシ基が両末端に導入されたと仮定して計算した推定分子量を求めた。この推定

分子量と GPC から求めた数平均分子量とがかなりよく一致したので、本実施例でえられたポリプロピレンオキシドは、両末端にアリルオキシ基を有するつぎの構造で表わされるポリマーと結論できた。



[以下余白]

第 1 表

実施例	アルキレンオキシドの重合条件				末端不飽和化の反応条件	生成重合体の分析 ^{*2}		NMR 分析による推定分子量
	縮体触媒(A)の使用量(g)	PO使用量(g)	活性水素含有化合物の種類(使用量、g)	重合率(%)	末端不飽和化用試薬の種類(使用量、ml)	数平均分子量(\bar{P}_n)	分子量分布(\bar{P}_w/\bar{P}_n)	
1	0.11	3.99	アリルアルコール(0.26)	100	アクリル酸クロライド(2.0) ピリジン(2.0)	1,020	1.15	1,040 ^{*3} 1,110 ^{*4}
2	0.12	4.23	2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(1.01)	100	アリルプロマイド(5) ナトリウムメチラート ^{*1} (38)	1,190	1.11	1,310
3	0.13	4.85	同上(1.15)	100	アクリル酸クロライド(3.0) ピリジン(3.0)	1,280	1.08	1,380
4	0.083	3.47	ビニルフェノール(0.41)	100	アクリル酸クロライド(2.0) ピリジン(2.0)	1,270	1.10	—
5	0.13	5.7	アリルアルコール(0.29)	100	アリルプロマイド(2.5) ナトリウムメチラート ^{*1} (20)	1,140	1.09	1,050

*1 10% のメタノール溶液使用

*2 GPC により分析。GPC はポリスチレンゲル(東洋曹達製)を充填したカラムに、留出溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、オープン温度40℃で分析

*3 アリルオキシ基が片末端にのみ導入されていると仮定して計算された推定分子量

*4 アクリロイルオキシ基が片末端にのみ導入されていると仮定して計算された推定分子量